

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭55-100921

⑯ Int. Cl.  
C 21 D 1/70

識別記号

庁内整理番号  
7217-4K

⑰ 公開 昭和55年(1980)8月1日

発明の数 2  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑱ 鉄鋼材の加熱処理方法

福岡県宗像郡宗像町自由ヶ丘10  
丁目1

⑲ 特 願 昭55-7587

⑳ 発 明 者 下村慎一

㉑ 出 願 昭49(1974)8月14日

北九州市八幡東区天神町3の1

㉒ 特 願 昭49-93143の分割

㉓ 発 明 者 和田英二

㉔ 発 明 者 樋口征順

福岡県宗像郡宗像町自由ヶ丘9  
丁目15の1

北九州市八幡東区大蔵2丁目17  
-11

㉕ 出 願 人 新日本製鉄株式会社

㉖ 発 明 者 大郎操

東京都千代田区大手町2丁目6  
番3号

北九州市戸畑区沢見2丁目1-  
5

㉗ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄

㉘ 発 明 者 矢野清之助

明 細 書

1. 発明の名称

鉄鋼材の加熱処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒子径が100  $\mu\text{m}$  以下の酸不溶性粒子を含むシリカゾル又は粒子径が100  $\mu\text{m}$  以下の酸不溶性アルミナ粒子を含むアルミナゾルの分散液に、該分散液重量配合比でカオリングループ、ゲーキサイトグループの粘土鉱物、或は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の一種又は二種以上からなる分散量を20～65重量部加し、さらに重リン酸アルミの25重量部又はケイ酸エチルの20重量部以下あるいは両者の混合ではその合計量が40重量部以下の分散量を添加して、全混合物中の酸不溶性粒子量を5～40重量部とするか  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子量を3～30重量部とし、かつ両者を5以下になるように調整したスラリー状被覆液にて鉄鋼材料面を被覆し、ついで加熱することを特徴とする鉄鋼材の加熱処理方法。

(2) 粒子径が100  $\mu\text{m}$  以下の酸不溶性粒子を含むシリカゾル又は粒子径が100  $\mu\text{m}$  以下の酸

(1)

不溶性アルミナ粒子を含むアルミナゾルの分散液に、該分散液重量配合比でカオリングループ、ゲーキサイトグループの粘土鉱物、或は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の一種又は二種以上からなる分散量を20～65重量部加し、さらに重リン酸アルミの25重量部又はケイ酸エチルの20重量部以下あるいは両者の混合ではその合計量が40重量部以下の分散量を添加して、全混合物中の酸不溶性粒子量を5～40重量部とするか  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子量を3～30重量部とし、さらに該分散液重量配合比で長石又は滑石の一種又は二種を5～40重量部配合して、かつ両者を5以下になるように調整したスラリー状被覆液にて鉄鋼材料面を被覆し、ついで加熱することを特徴とする鉄鋼材の加熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は酸化防止、表面荒防止及び形状不良発生を防止した鉄鋼材料の加熱処理方法に關し、更に詳しくはスラブ、ピレット、ブルーム等の鋼片、或はビーム、クランメ等の鋳造鋼片を加熱炉或は均熱炉中で加熱処理する際、酸化、酸化皮、非炭化性元素等の表面腐化等によって生ずる表面

(2)

炭及びスケールの生成を防止し、又腐蝕、膨潤、糸割等の鉄鋼製品を加熱炉又は熱処理炉中で加熱する際、酸化、還元等で生ずるスケールの生成防止した鉄鋼材料の加熱処理方法に關するものである。

一般に鉄鋼材料を加熱炉又は加熱炉において、酸化雰囲気中で高温に加熱した場合、スケールの生成、或は表面皮が発生する。

特に普通炭素鋼の外、クロム添加鋼、マンガン添加鋼、珪素添加鋼、ニッケル添加鋼等において、上記の発生傾向が強い。

これらの鋼は酸化雰囲気中で高温に加熱すると添加元素が酸化、還元及び表面還元等が著しく生成するスケールがアスターリングにおいて剥離性が高く、表面皮も発生し易い。更に冷却時に表面皮下に形成されたブローホール、スキャンホール又は介在物等のある鋼片を高温度で加熱すると、酸化が激むにつれてこれらが表面皮となって剥離されてくる。

このような鋼材の酸化雰囲気での高温加熱にか

(3)

A群：粒子径が $100\text{ m}\mu$ 以下の珪酸又はアルミナの珪酸粒子を含有し、その分散媒が水又は有機溶剤又は両者の混合物からなり、かつその $\text{pH}$ が6以下であるシリカゾル又はアルミナゾル

B群：カオリングループの粘土鉱物（カオリン、ハロサイト、メタハロサイト）、サーキサイトグループ（ベーマイト、キアサイト）の粘土鉱物、又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物

C群：炭石又は活性炭

D群：置リン酸アルミ又はケイ酸エチル

の各群より(A)、(B)、(C)の各群を選びかつ夾々の群より一種又は二種以上を選んで配合し、更に必要に応じてDを配合した混合物よりなる被覆剤を被加熱体の表面に予め被覆し、加熱処理することを特徴とするものである。

本発明においては、加熱処理に先立って上記した被加熱体となるべき鉄鋼材の表面に上記の被覆剤を塗布等の手段により被覆せしめるもので、本

(5)

特開明66-100821(2)

ける上記の如き酸化を防止するために被加熱体の表面に予め被覆した酸化雰囲気と被加熱体表面が接触するのを防ぐことが行なわれている。

これら公知の酸化防止被覆剤としては、例えばアルミナ、酸化珪素、酸化クロム、粘土鉱物等の酸化物又はアルミニウム、炭素、珪素、フェロアルミ、フェロシリコン等の元素或は合金とホウラス、ペントナイト等の粘土鉱物、糖分、アミン、エステル等の結着剤とを水又は有機溶剤等で溶解したもののが知られており、これらの被覆剤は加熱前の鋼材等にスプレー、ヘケ塗り、又はロール塗り等の手段により塗布能無被、加熱炉等にて加熱処理されている。

しかし、これら公知の被覆剤には工業的施用において充分にその目的を達成し得ることができず、種々の問題があった。

本発明は上記の如き欠点のない被覆剤を開発することを目的に種々研究の結果をなされたものである。

即ち、本発明は

(4)

発明で使用される被覆剤は鉄鋼材料に対する被覆性に優れ、又加熱処理時のスケール生成量が非常に少なく、又加熱処理後の被覆剤の空冷、或は水冷等による剥離性が非常に優れたものである。

以下、更に本発明方法で使用される被覆剤について詳細に説明する。

本発明の被覆剤の分散媒である上記(A)群のシリカゾル、或はアルミナゾルは粒子径が $100\text{ m}\mu$ 以下の珪酸又はアルミナの珪酸粒子を含有し、その分散媒は水又は例えば、メタノール等の有機溶剤或は両者の混合物からなる $\text{pH}$ 6以下に調整されたゾル溶液が用いられる。

本発明において、上記分散媒を構成する珪酸粒子、或はアルミナ粒子はその表面に電荷を帯び結合する性質を有せしめるために珪酸粒子とすることが必要で、上記夾々の粒子を $100\text{ m}\mu$ 以下にすべきである。かかる珪酸粒子とすることによって粒子は優れた親水性を持ち帯電した無機物の極めて微細な粒子による粘着層の欠陥部（ピンホール）に対する充満被覆作用と鋼材に対する結合作

(6)

州により安定な被覆形成を行うことができる。従って、本発明においては上記アルミナ粒子は小さい物好結果を得ることができる。粒子径が100nmより大きくなると上記した密着作用が得られず本発明の目的を達することができない。

本発明においては、上記ゾル溶液の分散媒にガーナサイト、或はカオリングループの粘土鉱物又はアルミナの一様又は二様以上を分散質として添加するがこれ等の添加物は酸化雰囲気での高温加熱に対して基材の酸化を防止するものと耐火性に優れた強度があり、かつ加熱による体積変化が小さい。これら添加物の粒径は100nm以下の微細分が分散性及び均一性を得るのに好適である。又、この分散質の配合量は分散媒の重量比で20~85%とすべきである。その配合量が20%未満であると被覆時において被覆層のたれが生じ均一塗布が困難となり、一方配合量が85%を超えるとゾル溶液に対する均一混合が困難となり、更に高粘性のため均一塗布が困難となる。

或は25%以下の重リン酸アルミ、又は20%

(7)

を、又アルミナ粒子の含有量の下限は5%まで低減することができる。

更に、上記の被覆膜はアルミナは耐火性の優れた網目構造の面状であり、本発明における被覆層中に均一に分散されているため加熱時において雰囲気差耐効果が高い。

又、上記ゾル溶液中に於いては結晶粒子は5~40%、アルミナ粒子の場合は3~80%の範囲で含有させるべきで、これらの夫々の粒子はその下限以下の含有量では少な過ぎる本発明の意図する効果を得ることができない。

一方、上記の上限以上の含有量では本発明における被覆剤の粘性が高くなり被覆材への均一な被覆が困難になり、又被覆剤の保管性は取扱いが困難になる。

又、このゾル溶液のpHは5以下に調整される。このpHの調整はゾル溶液を酸性とすることにより、本発明において被覆剤を塗布してから乾燥膜は加熱中に基材表面の酸化膜を溶解し、その溶解物と被覆剤が結合して被覆剤の下側に加熱後の被覆

(9)

特開昭55-100921(S)

以下のケイ酸エチルを添加し被覆剤の改修を行う即ち、被覆剤のpHを低下調整すると共に加熱により三次元の網目構造を有する重リン酸アルミは被覆剤の耐火性向上、酸化防止効果の助長を行い、一方ケイ酸エチルは被覆剤の塗布、乾燥後の被覆材への粘着強度向上及び防錆性の改善を行う。

これらの添加量は上記のアルミナゾル、或はシリカゾルの配合重量に対して重リン酸アルミの配合量加するだけの効果は得られるが25%を超えると被覆後の乾燥に時間がかかり作業性を害う。又ケイ酸エチルは20%を超えると被覆剤の粘度が上昇し、その保管性、均一塗布性が害われるので上記上限を超えないように調整される。又これらを混合して添加する場合はそれらの含有量は40%以下にすべきで、これ以上になると相対的にアルミナ或はシリカの量が減少し不発明の目的を達し得なくなる。

上記重リン酸アルミ又はケイ酸エチルの一方、又は両方を添加する場合は上記ゾル溶液中の溶解粒子の含有量の下限は5%まで低減することから

(8)

相が基材に接する面)に不溶化性の厚膜の生成を助長する。このようにことから本発明においては上記ゾル溶液のpHは5以下に調整されるべきでpHを越えたと上記作用を得ることができない。

以上本発明の特征発明において使用される被覆剤について述べたが、更に第2の発明における被覆剤は上記被覆剤に更に長石或は滑石の一方、又は両方を添加する。これらの添加物は上記した被覆剤中のアルミナ、カオリン等の粒子が焼結する場合、これらに対する酸化作用及び体積変化の防止作用を有するもので100目篩アングラーの微粉を5~40%を添加する。5%未満では少量に過ぎる効果を得ることができず、一方40%を超えると長石の場合は耐大圧が減少し、又滑石の場合は熱膨張率の減少効果から得られなくなり不経済である。而して、本発明等々の知見によると上記長石、或は滑石の添加量は中でも10~30%の範囲の場合最も好ましい結果を得ることができる。

以上の如く本発明における被覆剤は各々(6)、(8)、

(10)

の、Dの各層より適宜厚み増加した。A+B+D層、A+B+C+D層からなるものであるが前述したように尖々接合した相乗作用を有する被覆材料の高温加熱処理における非常に優れた酸化防止被覆剤である。

上記被覆剤はヘタ塗り電着塗膜、ローラー塗膜等公知の装置手段によって加熱処理されるべき鉄鋼材表面に被覆されるが、この時の被覆厚みは30~1000μの範囲がよく、特に50~500μの厚みが最も好適である。余り被覆厚みが薄くなると加熱処理中の雰囲気温度断熱効果が充分でない。

かくて、表面に均一に上記被覆剤を被覆した鉄鋼材は加熱炉等の加熱炉にて加熱処理される。

加熱処理後は空冷水冷（還元水によるアスターリングを含む）等により容易に被覆層は剥離される。

本発明における被覆剤は加熱処理後の剥離性が極めて良好で剥離後の均一冷却ができるので均一焼入れ性が非常に向上する利点がある。

このために冷却後の鉄鋼材の耳波や中伸び等の

(11)

特開55-100921:4)

形状不良の発生が防止される。

本発明の加熱処理方法は上記の如くであるが、本発明で用いられる被覆剤に一般にAl、Mg、Cr等の酸化され易い金属成分は耐熱塗料等に使われているCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を本発明の目的を油断しない範囲で添加することはできる。

実施例1

厚さ10mm、大きさ100×100mmの鉄材の表面をショットブラストにより研削後下記第1表の組成の被覆剤を塗布し、乾燥後大気中で加熱処理を行って直ちに冷却によって被覆剤及びスケールの剥離を行った結果と被覆剤をなしで加熱処理を行ったものとの結果を第2表に示した。

(12)

第1表 被覆剤組成

No.	組 成	pH
1	34.5%カオリン-11.5%長石-27%シリカゾル水溶液-21.5%シリカゾルノドノール水溶液(21.5%SiO <sub>2</sub> )-5.5%タリウムエチル(100mm以下のSiO <sub>2</sub> 粒子11.8%含有)	5.6
2	36%カオリン-12%長石-13%第一リン酸アルミ-40%ノドノールシリカゾル(100mm以下のSiO <sub>2</sub> 粒子12%含有)	1.9
3	80%カオリン-10%長石-60%シリカゾル水溶液(比較材)(100mm以下のSiO <sub>2</sub> 粒子3.2%含有)	7.5
4	83%カオリン-11%長石-66%シリカゾル水溶液(比較材)(100mm以下のSiO <sub>2</sub> 粒子11.2%含有)	7.1

(13)

鋼 材	被覆剤 名	被覆条件及び被覆状況				加熱処理及び被覆測定条件		加熱処理試験結果	
		塗布方法	乾燥条件	被覆厚さ	被覆状況	加熱処理条件	剥離方法	剥離性・外観	酸化防止率
A	1	スプレー 塗布	80℃-3分	150μ	◎	950℃-60分	5kg/cm <sup>2</sup> 水 圧スプレー	◎(非常に良好)	1/8
	2	ヘケ塗り	80℃-3分	300μ	◎	950℃-60分	"	◎(非常に良好)	1/7
	無	-	-	-	-	950℃-60分	"	×(スケール剥離 不良)	1
B	3	浸漬-ロール 塗り	150℃-20分	500μ	△	1250℃-3時間	"	△(80分の残存)	1/2
	無	-	-	-	-	1250℃-3時間	"	×(スケール剥離 不良)	1

(14)

## (注)

- ：被覆剤の乾燥温度について  
◎：非常に良好 ○：良好 △：やや悪い
- ：被覆剤の剥離性及び外観について  
◎：非常に良好 ○：良好 △：やや悪い  
×：非常に悪い
- ：被覆剤の酸化防止率は次式により算出

$$\text{酸化防止率} = \frac{1 - \frac{\text{被覆剤塗布材の加熱処理後の鋼材重量}}{\text{被覆剤塗布材の加熱処理前の鋼材重量}}}{1 - \frac{\text{無被覆材の加熱処理後の鋼材重量}}{\text{無被覆材の加熱処理前の鋼材重量}}}$$

## 実施例 2

熱処理用スケールが約 30~40 μ 付着した熱  
延鉄板用鋼板表面にスプレー塗布法によりカーボ  
ン 36 量、カリ長石 12 量、第一リン酸アルミ水  
溶液 10 量、シリカゾル水溶液 42 量を混合(100  
mg 以下の SiO<sub>2</sub> 粒子 8.4 量含有)した厚 1.9 のス  
ラリ-状被覆剤を 75 μ の厚さに塗布して常温で

(15)

5 時間自然乾燥後 950℃ の加熱炉で 60 分間加  
熱処理を行い、7.5 kg/cm<sup>2</sup> 水圧のアステーリン  
鋼管で被覆剤を剥離し、直ちに水洗入れ処理を行  
った。

その結果、被覆剤を塗布した鋼板はアステー  
リン鋼管によって全面均一に被覆剤を剥くことが  
加熱処理前の付着ミルスケールも均一に剥離し、  
その外観は平滑良好であった。又その形状も耳波、  
中伸び等が殆んどなく非常に良好であり、その厚  
度のバラツキが非常に少なく均一に入れ処理す  
ることができた。

一方、これに対して同一、加熱処理を行った無  
被覆材は空母、アステーリン鋼によるミルスケ  
ール及びミルスケール下に生成したスケールの剥  
離性は不良で均一でなく、そのため外観及び形  
状とも耳波、中伸び等の発生に著しく不良で、又  
鋼入れのバラツキが多く見られた。又、本発明加  
熱材の酸化防止率は約 1/3 であった。

代理人 谷 山 輝 雄

(16)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**